

## 有機材料膜の処理方法

### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明は、半導体ウエハ等の基板上に形成された層間絶縁膜等としての有機材料膜の処理方法に関し、更に詳しくは、基板上の有機材料膜に対して改質処理を行った後、その有機材料膜の表面に極性液体材料を塗布し、或いは無機材料膜を形成する方法に関する。

#### 関連技術の説明

半導体装置の高集積化および高速化に伴い、配線構造が微細化し、配線間の電気容量の低減が益々重要になって来ている。従来は、層間絶縁膜としてCVD法等により形成された $\text{SiO}_2$ 膜や $\text{SiOF}$ 膜等が用いられている。しかしながら、 $\text{SiO}_2$ 膜の誘電率 $k$ は、例えば4.0～4.2である。また、 $\text{SiOF}$ 膜の $k$ 値は、 $\text{SiO}_2$ 膜よりは低いものの、例えば3.5～3.8のレベルである。このレベルの $k$ 値では $0.18\mu\text{m}$ 以下のデザインルールでは十分ではなく、更に低い誘電率が必要になる。

そこで、近年、低誘電率の有機材料がLow- $k$ 膜材として種々開発されている。このLow- $k$ 膜材をスピン・コートおよびベーク炉を用いて基板の表面に塗布することによって、低誘電率のSOD膜を基板上の層間絶縁膜として形成する。しかしながら、SOD膜は有機材料膜であり、また一部のSOD膜は気孔率を高めて低誘電率を得ているため、機械的強度に劣る。そのため、CMP工程等においてSOD膜に応力が掛かると、SOD膜が損傷することがある。そこで、Low- $k$ 膜の上に機械的強度のある有機または無機材料からなる保護膜（ハードマスク）を積層し、低誘電率を保つと共に機械的強度を確保している。

このように基板上に層間絶縁膜等を形成する場合には、Low- $k$ 膜上に保護膜を積層する。しかし、Low- $k$ 膜材は大気中の水分を吸収しないように疎水性を示す。このため、Low- $k$ 膜上に保護膜用の親水性薬液を塗布すると、Low- $k$ 膜上で薬液がはじかれ、塗布ムラを生じる。そこで、従来は、Low-

k 膜の表面を紫外線照射やオゾン等で酸化して親水化し、薬液の塗布ムラを改善するようにしている。また、Low-k 膜上に中間層を形成することで、Low-k 膜と保護膜との密着性を改善している。

しかしながら、従来のこれらの手法では、Low-k 膜表面を親水性に改質するためだけに専用の紫外線照射装置やオゾン処理装置が必要になる。また、中間層を形成する場合には、中間層の誘電率が高く、しかも中間層形成のための材料の塗布作業が必要になるという課題がある。

また、SiO<sub>2</sub>系の絶縁膜に代えてLow-k 膜材を使用する場合も、Low-k 膜上に保護膜としてSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料膜をCVD法等により形成すると、これらの膜がLow-k 膜との界面から剥離するという課題がある。この原因としては、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料膜とLow-k 膜との分子構造の違いが指摘されている。そこで、このような場合にも、Low-k 膜の表面を紫外線照射やオゾン等で酸化して、Low-k 膜のメチル基等のアルキル基を除去することで、上記無機材料膜の分子構造に近づける手法が考えられる。しかし、この場合も専用の紫外線照射装置やオゾン処理装置が必要になるという課題がある。

また、最近、電子ビームを用いて有機材料膜を改質する方法が種々提案されている。例えば、特開2000-221699号公報には、酸化性ガスまたは還元性ガスの雰囲気下で電子ビームを照射して、レジスト膜や反射防止膜等の有機材料膜の炭化反応を促進して膜質を改善する膜の処理方法が提案されている。また、特表平11-506872号公報には、酸素、アルゴン(Ar)、窒素(N<sub>2</sub>)、ヘリウム(He)およびこれらの混合物の存在下で電子ビームを照射して、誘電物質を硬化させ、低誘電率の有機材料膜の耐熱性やプラズマ耐性を向上させる方法が提案されている。更に、特開2000-053868号公報には、硬化樹脂組成物を加熱により、或いは紫外線や電子線の照射により硬化させる表面粗化処理方法が提案されている。

しかしながら、これらの文献に記載された方法は、電子ビームを用いて有機材料膜の炭化反応や酸化還元反応を促進することで、有機材料膜の膜表面を硬化させる方法である。これらの方法では、電子ビームを用いて有機材料膜自体の表面

を硬化させることはできるが、有機材料膜に濡れ性を付与し、延いては有機材料膜の表面に塗布される絶縁材料との密着性を改善することは難しい。従って、有機絶縁膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることは困難であるという課題がある。

なお、特表平 1 1 - 5 0 6 8 7 2 号公報には、硬化後の有機材料膜の表面を粗面化することで表面に親水性を付与して密着性を高める技術について記載されている。しかし、それはプラズマ装置を用いる技術であり、電子ビーム照射装置を用いる技術ではない。

### 発明の概要

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、電子ビーム照射装置を用いて、基板上の有機材料膜と、その上に形成される保護膜等との密着性を高めることができ、延いては有機材料膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることのできる処理方法を提供することを目的とする。

この目的を達成するために、本発明は、基板上に形成された有機材料膜の表面に極性液体材料の膜を形成するための方法であって、希ガス雰囲気下で電子ビーム照射装置によって前記有機材料膜に電子ビームを照射して、前記有機材料膜を硬化させると共に前記有機材料膜に前記極性液体材料との親和性を付与する改質処理を行う改質工程と、前記改質処理を行った有機材料膜の表面に前記極性液体材料を塗布する工程と、を備えたことを特徴とする方法を提供するものである。

この方法によれば、基板上の有機材料膜と、その上に塗布される極性液体材料の膜との密着性を高めることができ、延いては有機材料膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることのできる。

また、本発明は、基板上に形成された有機材料膜の表面に無機材料膜を形成する方法であって、希ガス雰囲気下で電子ビーム照射装置によって前記有機材料膜に電子ビームを照射して、前記有機材料膜を硬化させると共に前記有機材料膜に前記無機材料膜との親和性を付与する改質処理を行う工程と、前記改質処理を行った有機材料膜の表面に無機材料膜を形成する工程と、を備えたことを特徴とする方法を提供するものである。

この方法によれば、基板上の有機材料膜と、その上に形成される無機材料膜との密着性を高めることができ、延いては有機材料膜の低誘電率を保持すると共に機械的強度を高めることのできる。

また、上記の方法においては、前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に、前記希ガス雰囲気圧力の圧力を変更し、および／または、前記電子ビーム照射装置の印加電圧を変更することが好ましい。

この場合、前記希ガス雰囲気圧力の圧力を、第1の圧力から、第1の圧力より大きい第2の圧力に変更することが好ましい。また、前記電子ビーム照射装置の印加電圧を、第1の印加電圧から、第1の印加電圧より低い第2の印加電圧に変更することが好ましい。

また、上記の方法においては、前記改質工程において、前記希ガス雰囲気圧力の圧力を1 Torr以上とすることが好ましく、前記電子ビーム照射装置の印加電圧を20 kV以下とすることが好ましい。なお、希ガス雰囲気圧力を変更する場合は前記第2の圧力を1 Torr以上とし、電子ビーム照射装置の印加電圧を変更する場合は前記第2の印加電圧を20 kV以下とすることが好ましい。

上記の方法においては、前記有機材料膜は、珪素、炭素、水素、および酸素を含む化合物の膜、特にメチルシルセスキオキサン膜とすることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の処理方法に用いられる電子ビーム式処理装置の一例を示す構成図；

図2は、図1に示す電子ビーム式処理装置の電子ビーム管の水平方向配置を示す平面図；

図3は、図1に示す電子ビーム式処理装置を用いた本発明の処理方法の一実施形態を（a）～（c）の工程順に示す模式図；

図4は、本発明の処理方法の他の実施形態を示す図3と同様の図；

図5 aは、本発明の実施例1と比較例1について、処理前のSOD膜と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグラフ；

図5 bは、図5 aの実施例と比較例について、処理前のSOD膜とメチル基と

の関係を示すグラフ；

図 6 a は、本発明の実施例 2 - 1 について、処理時間と S O D 膜の比誘電率との関係を示すグラフ；

図 6 b は、本発明の実施例 2 - 2 について、処理時間と S O D 膜の弾性係数との関係を示すグラフ；

図 7 a は、本発明の実施例 3 - 1 について、処理時間と S O D 膜の比誘電率との関係を示すグラフ；

図 7 b は、本発明の実施例 3 - 2 について、処理時間と S O D 膜の弾性係数との関係を示すグラフ；

図 8 a は、本発明の実施例 4 ~ 6 と比較例 1 について、処理前の S O D 膜厚と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグラフ；

図 8 b は、図 8 a の実施例と比較例について、処理前の S O D 膜厚と F T - I R によるメチル基の赤外線吸収強度の比率との関係を示すグラフ；

図 9 a は、本発明の実施例 7 および 8 と比較例 1 について、処理前の S O D 膜厚と電子ビーム照射によるシュリンクとの関係を示すグラフ、

図 9 b は、図 9 a の実施例と比較例について、処理前の S O D 膜厚と F T - I R によるメチル基の赤外線吸収強度の比率との関係を示すグラフである。

### 好適な実施形態の説明

以下、図示の実施形態に基づいて本発明を説明する。

まず、本発明の処理方法に用いられる電子ビーム式処理装置の一例について図 1 を参照しながら説明する。

図 1 に示す電子ビーム式処理装置 1 は、アルミニウム等によって減圧可能に形成された処理容器 2 と、この処理容器 2 内の底面中央に配設されて基板（ウエハ）W を載置する載置台 3 とを備えている。載置台 3 と対向する処理容器 2 の上面には、複数（例えば 19 本）の電子ビーム管（電子ビーム照射装置）4 が略同心円状に配列して取り付けられている（図 2）。電子ビーム式処理装置 1 は、制御装置（図示せず）の制御下で、各電子ビーム管 4 から載置台 3 上のウエハ W 全面に電子ビームを照射するように構成されている。この電子ビームを照射により、ウ

エハW上に形成された塗布型絶縁膜（以下、「SOD膜」と称す。）を後述するようにして改質処理する。以下、必要に応じて電子ビームによる改質処理を「EBキュア」と称する。

この処理装置1において、載置台3の下面に連結された昇降機構5のボールネジ5Aを介して、載置台3が昇降するようになっている。載置台3の下面と処理容器2の底面との間には、伸縮自在なステンレス製のペローズ6によって連結されている。このペローズ6によって、処理容器2内の気密が保持されている。また、処理容器2の側面にはウエハWの搬出入口2Aが形成され、この搬出入口2Aにゲートバルブ7が取り付けられている。処理容器2には、搬出入口2Aの上方に位置するガス供給口2Bと、底面に位置するガス排気口2Cとが形成されている。ガス供給口2Bには、ガス供給管8を介してガス供給源（図示せず）が接続されている。ガス排気口2Cには、ガス排気管9を介して真空排気装置（図示せず）が接続されている。図1に符号10で示すのはペローズカバーである。

載置台3は上面にヒータ3Aを有し、このヒータ3Aを介してウエハWを所望の温度まで加熱する。また、上記19本の電子ビーム管4としては、図2に示すように、処理容器2上面の中心に1本の電子ビーム管が配置され、この電子ビーム管の周りに6本の電子ビーム管が配置され、これらの電子ビーム管の周りに更に12本の電子ビーム管が配置されている。各電子ビーム管4は、処理容器2内に配置された電子ビーム透過窓を有している。この透過窓は、例えば透明石英ガラスによって封止されている。図1に示すように、各電子ビーム管4の透過窓の下方には、グリッド状の検出機構4Aが配置されている。この検出機構4Aに衝突する電子によって流れる電流に基づいて検出されたドーズ量の信号が制御装置に入力される。制御装置は、入力信号に基づいて19本の電子ビーム管4の印加電力等を制御する。

次に、上記電子ビーム式処理装置1を用いた本発明の処理方法の実施形態について説明する。

本実施形態の処理方法では、ウエハW表面の配線層上に形成された有機材料膜であるSOD膜に対して電子ビームを照射してSOD膜を改質処理する。次いで、改質処理されたSOD膜上に極性液体材料を塗布して層間絶縁膜を形成する。

ここで、SOD膜を構成する有機材料としては、例えばLow-k材（低誘電率材）が用いられる。Low-k材は、珪素（Si）、炭素（C）、水素（H）および酸素（O）を含む有機材料が好ましい。このような有機材料としては、例えば、ポリオルガノシロキサン架橋ベンゾシクロブテン樹脂（BCB）や、ダウケミカル社製のSiLK（商品名）、FLARE（商品名）等のポリアリレンエーテル樹脂（PAE）、メチルシルセスキオキサン（MSQ）等の有機ポリシロキサン樹脂等を挙げることができる。MSQ系の有機材料としては、例えば、ジェイエスアール社製のLKD等を挙げることができる。

また、極性液体材料とは、溶媒中に樹脂が溶解または分散している液体材料のうち、溶媒が極性溶媒であるものや、樹脂を構成する分子自体が極性分子であることを云う。ここで用いられる極性液体材料としては、例えば、ポリオルガノシロキサン架橋ベンゾシクロブテン樹脂（BCB）や、ダウケミカル社製のSiLK（商品名）、FLARE（商品名）等のポリアリレンエーテル樹脂（PAE）、メチルシルセスキオキサン（MSQ）等の有機ポリシロキサン樹脂、およびSiO<sub>2</sub>を主成分とするSOG等を挙げることができる。MSQ系の有機材料としては、例えば、ジェイエスアール社製のLKD等を挙げることができる。

電子ビームの照射によりSOD膜を改質する工程（EBキュア工程）においては、まず、例えば図3（a）に示すSOD膜51が表面に形成されたウエハWを、図1に示す処理装置1まで搬送する。そして、処理容器2のゲートバルブ7を開き、搬出入口2AからウエハWを搬入して載置台3上に載置する。その後、ゲートバルブ7を閉じて処理容器2内を気密状態にする。この間に、ウエハWの表面と電子ビーム管4との間が所定の距離となるよう、昇降機構5で載置台3を上昇させる。

然る後、処理容器2内の空気をガス排気口2Cから排気すると共に、ガス供給口2Bから処理容器2内へ希ガスを供給する。これにより、処理容器2内の空気を希ガスで置換し、処理容器2内の希ガス雰囲気圧力を所定の圧力に保持する。この際、載置台3のヒータ3AでウエハWを加熱して所定の温度に保持する。この状態で、全ての電子ビーム管4に所定の電圧を印加し、図3の（b）に示すように各電子ビーム管4からウエハ上のSOD膜51に向けて電子ビームBを照射

して、SOD膜を改質する。

具体的には、電子ビームを照射すると、その一部の電子ビームBがSOD膜51内に直接入射する。これにより、SOD膜51の表面層の有機化合物に活性化エネルギーを付与して架橋反応等により収縮させて硬化させる。また、残余の電子ビームBが希ガスに衝突して、希ガスをプラズマ化し、ラジカル、イオンおよび二次電子を生じさせる。これらのラジカル、イオンおよび二次電子は、SOD膜51の表面付近で有機材料と反応してメチル基等のアルキル基を低減させると共に酸素リッチの状態にする。これによりSOD膜51の表面が親水性を示すようになる。

次いで、図3の(c)に示すようにEBキュア後のSOD膜51上に、例えば保護膜用の極性液体材料である親水性液体材料52を塗布する。すると、親水性液体材料52は、SOD膜51の表面ではじかれることなく、SOD膜51の表面全体に均一に塗布することができる。

なお、処理容器2内に供給する希ガスとしては、Arの他、Arより原子番号の大きなクリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等を用いることができる。Arより原子番号の小さいヘリウム(He)やネオン(Ne)は、原子が小さく電子ビームとの衝突確率が低下し、希ガスがプラズマ化し難いため、好ましくない。また、処理容器2内の希ガスの圧力は、1 Torr以上とすることが好ましく、2～10 Torrとすることがより好ましい。また、ウエハWの加熱温度は、例えば200～400℃が好ましい。

希ガス圧力が1 Torr未満では電子ビームが透過し易く、換言すれば電子ビームによって希ガスをプラズマ化し難く、SOD膜の硬化処理のみが進行して好ましくない。また、希ガス雰囲気圧力が高すぎると、電子ビームと希ガス原子とが衝突し易くなる。そして、衝突時に電子ビームがエネルギーを喪失するため、ウエハWに入射する電子ビームが激減し、SOD膜の硬化処理が進行しなくなる虞がある。

上記の説明では、EBキュア工程において電子ビームを照射する間、希ガス雰囲気の圧力および電子ビーム管4の印加電圧を一定に保っていた。これに対して、電子ビームを照射する間、希ガス雰囲気の圧力および／または電子ビーム管4の



印加電圧を途中で変更してもよい。

まず、希ガス雰囲気圧力の圧力を途中で変更することによって、EBキュア工程を、SOD膜を硬化する工程とSOD膜に親水性を付与する工程とに分けて、各工程の処理をより確実に行うことができる。例えば、始めに希ガス雰囲気圧力を1 Torrよりも低く設定し、SOD膜に電子ビームを照射してSOD膜を硬化する。次いで、希ガス雰囲気圧力を1 Torrよりも高い圧力に設定し、希ガスのプラズマ化によるラジカル等の発生を促進する。これにより、SOD膜表面でラジカル等との反応が起こって、アルキル基等の疎水基の化学結合が切れて表面が親水化する。

また、電子ビーム管4の印加電圧を途中で変更することによって、ドーズ量を調節し、SOD膜の内部深くまで電子ビームを到達させて硬化することができる。例えば、始めに印加電圧を20 kVよりも高く設定して電子ビームを照射し、SOD膜へのドーズ量を増やしてやる。これにより、SOD膜の内部に深くまで電子ビームを到達させて硬化することができる。次いで、印加電圧を20 kVよりも低く設定し、SOD膜へ到達するドーズ量を低減してやる。これにより、希ガスのプラズマによるSOD膜表面でのラジカル等との反応に対して、電子ビームの直接入射の比率を相対的に小さくする。これにより、SOD膜の表面での反応を促進して、表面の機械的強度を更に高めることができる。

例えば、図4(a)に示すSOD膜61上に、図4(b)に示すように保護膜用の有機材料を塗布して保護膜用SOD膜62を形成する。次に、図4(c)に示すように電子ビームBを照射してEBキュアを行う。この際、EBキュア工程の前半では、印加電圧を高くして電子ビームをSOD膜61内部まで到達させる。これにより、保護膜用SOD膜62の全体を硬化させて、保護膜としての機械的強度を高める。次いで、EBキュア工程の後半では、印加電圧を低くして保護膜用SOD膜62の表面での反応を促進させる。これにより、保護膜用SOD膜62の表面において、メチル基等の疎水基を切って表面を収縮させることで、表面の機械的強度を更に高めると共に親水性を付与することができる。また、後述のように、疎水基の切断により表面の分子構造を、無機材料膜の分子構造に近づけ、無機材料膜との親和力を高めることができる。

E B キュア工程における希ガス雰囲気の圧力の変更と印加電圧の変更とは、同時に行っても良く、また、時期をずらして行っても良い。硬化工程と親水化工程を峻別するためには、圧力と印加電圧を時期をずらして変更することが好ましい。一方、高いスループットを得るためには、両者を同時に変更することが好ましい。

また、SOD膜(Low-k膜)上にSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料からなる保護膜を形成する場合にも、上記と同様に電子ビーム式処理装置1を用いたE B キュアを行うことができる。即ち、希ガス雰囲気下でSOD膜に電子ビームを照射することで、まず、SOD膜の表面層を硬化して高密度で機械的強度の強い表面層を形成することができる。また、電子ビーム照射によって生じる希ガスのラジカル等により、SOD膜の表面において、メチル基等の疎水基を除去してSiOリッチな分子構造に改質することができる。これにより、SOD膜表面の分子構造をSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料膜の分子構造に近づけて、互いの親和力を高めることができる。従って、SOD膜とSiO<sub>2</sub>、SiN、SiC等の無機材料膜との密着性が向上し、それらの無機材料膜がSOD膜から剥離し難くなる。

以上のようにSOD膜の表面層の収縮、硬化によって機械的強度が高まると共に、SOD膜とその上の保護膜との密着性が向上する。その結果、保護膜形成後にCMP工程で保護膜に水平方向の応力が作用しても、保護膜がSOD膜から剥離したり、損傷したりする虞がない。

### [実施例]

次に、図5a～図9bに示すグラフを参照しながら本発明の具体的な実施例(実験例)1～11について説明する。下記の各実施例では、電子ビーム式処理装置1において、電子ビーム管4として、透過窓の透明石英ガラスの膜厚が1μmのものを使用した。また、電子ビーム管の石英ガラスとウエハとの間隔は75mmに設定した。

### 実施例1

本実施例では、下記のプロセス条件でウエハ上に塗布されたメチルシルセスキ

オキサン（MSQ）系のSOD膜のEBキュアを行い、その試験結果を図5 aおよび図5 bに「STD」で示した。図5 aは処理前の膜厚とキュアによる収縮率（シュリンク）との関係を示し、図5 bは処理前の膜厚とSOD膜のメチル基の減少率との関係を示す。メチル基の減少量はフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）によってSi-CH<sub>3</sub>とSi-Oの赤外線吸収量を測定し、Si-CH<sub>3</sub>/Si-Oの比率をもってメチル基の含有率として測定した。また、EBキュア後のSOD膜の濡れ特性を示す、水に対する接触角を測定した結果、下記表1に示す結果が得られた。なお、SOD膜はLKD5109（ジェイエスアール社製）によって形成されたものであり、その膜厚は5000オングストロームである。

〔プロセス条件〕

印加電圧：13 kV

印加電流：250  $\mu$ A

Ar 流量：標準状態で3 L／分

Ar 圧力：10 Torr

処理時間：210 秒

ウエハ温度：350℃

参考例 1

本参考例では、希ガスとしてHeガスを用いて実施例1と同一のウエハを下記プロセス条件でEBキュアを行い、その結果を図5 aおよび図5 bに「He」で示すと共に、下記表1に示した。

〔プロセス条件〕

印加電圧：13 kV

印加電流：90  $\mu$ A

He 流量：標準状態で3 L／分

He 圧力：10 Torr

処理時間：210 秒

ウエハ温度：350℃

### 比較例 1

本比較例では、従来の熱キュア方法を用いて実施例 1 と同一のウエハを下記条件で熱キュアを行い、その結果を図 5 a および図 5 b に「熱キュア」で示すと共に、下記表 1 に示した。

#### 〔熱キュア条件〕

熱キュア方法：ホットプレートによる加熱

ウエハ温度：420℃

処理時間：60分

〈表 1〉

	接触角
実施例 1	58°
参考例 1	90°
比較例 1	103°

図 5 a および図 5 b に示す結果によれば、希ガスとして Ar を用いた実施例 1 の場合には、SOD 膜の表層部のシュリンク率が増大すると共にメチル基の比率の減少が認められる。これに対して、He を用いた参考例 1 の場合には、SOD 膜表面部でのシュリンク率およびメチル基双方とも殆ど減少が認められず、He がラジカル等の形成による表層部の反応に殆ど寄与していないことが判った。

また、上記表 1 に示す結果によれば、実施例 1 の場合のみ接触角が小さく、濡れ性が改善していることが判った。従って、希ガスの原子番号が大きいものほど EB キュアによる膜質の改善効果が大きいことが判った。

また、図 5 a、図 5 b および上記表 1 に示す結果によれば、従来の熱キュアを行った比較例 1 の場合には、SOD 膜のシュリンク率が小さく、しかも SOD 膜

表層部のメチル基の比率が高く、しかも接触角も大きく、濡れ性が殆ど改善されていないことが判った。

ここで、実施例 1 と比較例 1 について、処理後の S O D 膜中の C 濃度を S I M S 分析した。その結果、実施例 1 の場合も比較例 1 の場合も、S O D 膜の表面から深さ 5 0 0 ~ 5 0 0 0 オングストロームの範囲で C 濃度は一定であった。この結果より、電子ビーム照射で発生する A r ガスのプラズマによる、S O D 膜表面のアルキル基低減化（親水化）の影響は S O D 膜の内部までは及ばないことが分かった。

### 実施例 2 - 1

本実施例では、下記プロセス条件で E B キュアを行い、処理時間と k 値およびシュリンク率との関係を調べ、その結果を図 6 a に示した。図 6 a に示す結果によれば、処理時間が長い程、k 値、シュリンク率の双方が増加し、k 値が悪化する傾向のあることが判った。ところで、今後の 0. 1 3  $\mu$  m 以下のデザインルールでは、少なくとも 3. 0 以下の k 値が要求されている。この点を考慮して図 6 a を観ると、本実施例では S O D 膜のシュリンク率を 1 2 % 以下に抑える必要のあることが判った。なお、S O D 膜は L K D（ジェイエスアール社製）によって形成されたものであり、その膜厚は 5 0 0 0 オングストロームである。

#### [プロセス条件]

印加電圧：1 3 k V

印加電流：2 5 0  $\mu$  A

A r 流量：標準状態で 3 L / 分

A r 圧力：1 0 T o r r

ウエハ温度：3 5 0  $^{\circ}$  C

### 実施例 2 - 2

本実施例では、実施例 2 - 1 と同一の S O D 膜およびプロセス条件で E B キュアを行い、処理時間と弾性係数およびシュリンク率との関係を調べ、その結果を

図 6 b に示した。図 6 b に示す結果によれば、処理時間が長い程、弾性係数、シュリンク率共に増加することが判った。そして、シュリンク率の増加に伴って弾性係数も増加し、機械強度が強くなることが判った。

以上の実施例 2 - 1 および 2 - 2 の結果から、k 値が悪化しない範囲で最大のシュリンク率を設定することが好ましいことが判った。

### 実施例 3 - 1

本実施例では、ポーラス MSQ の SOD 膜（膜厚 5 0 0 0 オングストローム）に対して、実施例 2 - 1 と同一プロセス条件で EB キュアを行い、処理時間と k 値およびシュリンク率との関係を調べ、その結果を図 7 a に示した。0. 1  $\mu$ m 以下のデザインルールでは、少なくとも約 2. 3 以下の k 値が要求される。この点を考慮して図 7 a を観ると、本実施例では SOD 膜のシュリンク率を 1 0 % 以下に抑える必要のあることが判った。

### 実施例 3 - 2

本実施例では、実施例 3 - 1 と同一の SOD 膜およびプロセス条件で EB キュアを行い、処理時間と弾性係数およびシュリンク率との関係を調べ、その結果を図 7 b に示した。図 7 b に示す結果によれば、処理時間が長い程、弾性係数、シュリンク率共に増加することが判った。そして、シュリンク率の増加に伴って弾性係数も増加し、機械強度が強くなることが判った。

以上の実施例 3 - 1 および 3 - 2 の結果からも、k 値が悪化しない範囲で最大のシュリンク率を設定することが好ましいことが判った。

### 実施例 4 ~ 6

実施例 4 ~ 6 では、EB キュアの圧力依存性について調べた。具体的には、実施例 4、5 および 6 では、Ar の圧力をそれぞれ高圧（4 0 T o r r）、低圧（1 T o r r）および標準（S T D）圧力（1 0 T o r r）に設定した。そして、そ

の他のプロセス条件を下記の通り設定して、それぞれEBキュアを行い、その結果を図8 a、図8 bおよび下記表2に示した。なお、SOD膜はLKD（ジェイエスアール社製）によって形成されたものであり、その膜厚は5000オングストロームである。また、図8 aおよび図8 bは、それぞれ図5 aおよび図5 bに対応する図である。

〔実施例4のプロセス条件〕

印加電圧：13 kV

印加電流：250  $\mu$ A

Ar 流量：標準状態で3 L／分

処理時間：720 秒

ウエハ温度：350℃

〔実施例5のプロセス条件〕

印加電圧：13 kV

印加電流：120  $\mu$ A

Ar 流量：標準状態で3 L／分

処理時間：210 秒

ウエハ温度：350℃

〔実施例6のプロセス条件〕

印加電圧：13 kV

印加電流：250  $\mu$ A

Ar 流量：標準状態で3 L／分

処理時間：210 秒

ウエハ温度：350℃

〈表 2〉

	接触角
実施例 4	22°
実施例 5	92°
実施例 6	58°
比較例 1	103°

図 8 a、図 8 b および上記表 2 に示す結果によれば、A r の圧力が高い程、S O D 膜の表層部のシュリンク率が大きくなり、また、F T - I R の値が小さくなってメチル基の比率が減少した。更に、接触角も大幅に低減した。逆に、A r の圧力が低い程、S O D 膜の表層部は改質されず、膜全体が均一に処理されることが判った。そして、E B キュア後の S O D 膜上に L K D 液（ジェイエスアール社製）を塗布したところ、容易に塗布することができた。これらの結果から、A r の圧力が高い程、S O D 膜の表面の膜質が大幅に改善されることが実証された。また、A r の圧力が 1 T o r r 以下の低圧になると、シュリンク率、F T - I R の値ともに変化が小さく、希ガスとして A r を用いても表面改質の効果が現れていない。

#### 実施例 7 および 8

実施例 7 および 8 では、E B キュアの印加電圧依存性について調べた。具体的には、実施例 7 および 8 では、電子ビーム管への印加電圧をそれぞれ高電圧（22 k V）および低電圧（13 k V）に設定した。そして、その他のプロセス条件を下記の通り設定して、それぞれ E B キュアを行い、その結果を図 9 a、図 9 b および下記表 3 に示した。なお、S O D 膜は L K D（ジェイエスアール社製）によって形成されたものであり、その膜厚は 5000 オングストロームである。また、図 8 a および図 8 b は、それぞれ図 5 a および図 5 b に対応する図である。

〔実施例 7 のプロセス条件〕



印加電流：100  $\mu$ A

A r 流量：標準状態で3 L／分

A r 圧力：10 Torr

処理時間：720 秒

ウエハ温度：350℃

〔実施例8のプロセス条件〕

印加電流：75  $\mu$ A

A r 流量：標準状態で3 L／分

A r 圧力：10 Torr

処理時間：240 秒

ウエハ温度：350℃

〈表3〉

	接触角
実施例7	38°
実施例8	58°
比較例1	103°

図8a、図8bおよび上記表2に示す結果によれば、印加電圧の高い方が、SOD膜の表層部のシュリンク率が若干小さく、また、メチル基の比率は若干大きく、接触角も大きくなっている。このことから、印加電圧は22 kVより低く設定する方が好ましいことが判った。

実施例9

本実施例では、A r の圧力および電子ビーム管の印加電圧を途中で同時に変更して2段階でEBキュアを行った。第1段階では、A r の圧力を10 Torr、印加電圧を25 kV（印加電流＝100  $\mu$ A）に設定して電子ビームを2分間照

射してSOD膜の硬化処理を行った。第2段階では、Arの圧力を40 Torr、印加電圧を13 kV（印加電流＝100  $\mu$ A）に設定して電子ビームを6分間照射してSOD膜の親水性処理を行った。その結果、SOD膜のk値が2.3、接触角が10°という結果が得られ、濡れ性が高く、上層との密着性優れていることが判った。なお、SOD膜としてはLKDを用い、その膜厚は500オングストロームである。

### 参考例 2

本参考例では、実施例9の第1段階のみでEBキュアを行った。その結果、SOD膜のk値は2.3で実施例9と変わらないが、接触角は60°となり、実施例9と比較して濡れ性が低く、上層との密着性が低いことが判った。

### 実施例 10

本実施例では、実施例9と同一条件でSOD膜にEBキュアを施した後、FTIRを用いてSOD膜の表層部および膜全体のメチル基の含有率を測定した。また、このEBキュア後のSOD膜上に、保護膜としてSiO<sub>2</sub>を形成した後、テープテストにより保護膜の剥離試験を行った。これらの結果を下記表4に示した。また、従来の熱キュアを施した上記比較例1のサンプルを用いて、本実施例と同一の測定および試験を行い、この結果も下記表4に示した。

〈表4〉

測 定 部 位	実施例 10	比較例 1
表層部 500 Å の Si-CH <sub>3</sub> /Si-O	0.005	0.025
膜全体の Si-CH <sub>3</sub> /Si-O	0.015	0.025
テープテスト	剥がれなし	剥がれあり

上記表4に示す結果によれば、実施例10の場合にはSOD膜の表層部のメチル基の含有率が膜全体のそれより格段に低下し、濡れ性が格段に高くなっている

ことが判った。このことは、テープテストによる剥離試験の結果からも実証された。一方、比較例 1 の場合には S O D 膜の表層部と膜全体のメチル基の含有率が同一で、剥離試験でも保護膜が剥がれており、S O D 膜と保護膜との密着性が悪いことが判った。

### 実施例 1 1

本実施例では、A r の圧力を 1 0 T o r r とすると共に印加電圧を 1 3 k V (印加電流 = 1 0 0  $\mu$  A) に設定して電子ビームを 1 2 分間照射し、S O D 膜の E B キュアを行った。S O D 膜としては L K D を用い、その膜厚は 7 5 0 0 オングストロームである。そして、光学式膜厚計を用いてキュア後の S O D 膜の表面から深さ 1 0 0 0 オングストロームまでの表層部と、深さ 1 0 0 0 ~ 7 5 0 0 オングストロームの内層部とのシュリンク率を測定した。その結果を、上記比較例 1 の場合の結果と共に下記表 5 に示す。なお、S O D 膜としては L K D を用い、膜厚が 7 5 0 0 オングストロームであった。

下記表 5 に示す結果によれば、本実施例では S O D 膜の表層部のシュリンク率が内層部の倍近くで、表層部の機械的強度が内層部のそれよりも格段に高くなっていることが判った。これに対して、比較例 1 では表層部と内層部のシュリンク率が同一で機械的強度が殆ど向上していないことが判った。

〈表 5〉

測定部位	シュリンク率	
	実施例 1 1	比較例 1
0 ~ 1 0 0 0 Å	1 2 %	3 %
1 0 0 0 ~ 7 5 0 0 Å	7 %	3 %

なお、本発明は上記実施形態および実施例に何等制限されるものではない。例えば、上記実施形態および実施例では、改質した S O D 膜の表面に保護膜を形成する場合を示したが、保護膜の代わりに、別の S O D 膜やハードマスク、レジス

トマスクなどの各種の膜を形成する場合にも本発明を適用することができる。

請求の範囲：

1. 基板上に形成された有機材料膜の表面に極性液体材料の膜を形成するための方法であって、

希ガス雰囲気下で電子ビーム照射装置によって前記有機材料膜に電子ビームを照射して、前記有機材料膜を硬化させると共に前記有機材料膜に前記極性液体材料との親和性を付与する改質処理を行う改質工程と、

前記改質処理を行った有機材料膜の表面に前記極性液体材料を塗布する工程と、  
を備えたことを特徴とする方法。

2. 前記改質工程において、前記希ガス雰囲気の圧力を1 T o r r 以上とすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 前記改質工程において、前記電子ビーム照射装置の印加電圧を2 0 k V 以下とすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

4. 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に前記希ガス雰囲気の圧力を変更することを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 前記希ガス雰囲気の圧力を、第1の圧力から、第1の圧力より大きい第2の圧力に変更することを特徴とする請求項4に記載の方法。

6. 前記第2の圧力を1 T o r r 以上とすることを特徴とする請求項5に記載の方法。

7. 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に前記電子ビーム照射装置の印加電圧を変更することを特徴とする請求項1に記載の方法。

8. 前記電子ビーム照射装置の印加電圧を、第1の印加電圧から、第1の印加電圧より低い第2の印加電圧に変更することを特徴とする請求項7に記載の方法。

9. 前記第2の印加電圧を20kV以下とすることを特徴とする請求項8に記載の方法。

10. 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に、前記希ガス雰囲気圧力と前記電子ビーム照射装置の印加電圧とを同時に変更することを特徴とする請求項1に記載の方法。

11. 前記有機材料膜は、珪素、炭素、水素、および酸素を含む化合物の膜であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

12. 前記有機材料膜は、メチルシルセスキオキサン膜であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

13. 基板上に形成された有機材料膜の表面に無機材料膜を形成する方法であって、

希ガス雰囲気下で電子ビーム照射装置によって前記有機材料膜に電子ビームを照射して、前記有機材料膜を硬化させると共に前記有機材料膜に前記無機材料膜との親和性を付与する改質処理を行う工程と、

前記改質処理を行った有機材料膜の表面に無機材料膜を形成する工程と、を備えたことを特徴とする方法。

14. 前記改質工程において、前記希ガス雰囲気圧力を1Torr以上とすることを特徴とする請求項13に記載の方法。

15. 前記改質工程において、前記電子ビーム照射装置の印加電圧を20kV

以下とすることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

1 6 . 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に前記希ガス雰囲気  
気の圧力を変更することを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

1 7 . 前記希ガス雰囲気の圧力を、第 1 の圧力から、第 1 の圧力より大きい第  
2 の圧力に変更することを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

1 8 . 前記第 2 の圧力を 1 T o r r 以上とすることを特徴とする請求項 1 7 に  
記載の方法。

1 9 . 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に前記電子ビーム  
照射装置の印加電圧を変更することを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

2 0 . 前記電子ビーム照射装置の印加電圧を、第 1 の印加電圧から、第 1 の印  
加電圧より低い第 2 の印加電圧に変更することを特徴とする請求項 1 9 に記載の  
方法。

2 1 . 前記第 2 の印加電圧を 2 0 k V 以下とすることを特徴とする請求項 2 0  
に記載の方法。

2 2 . 前記改質工程において、前記電子ビームを照射する間に、前記希ガス雰  
囲気の圧力と前記電子ビーム照射装置の印加電圧とを同時に変更することを特徴  
とする請求項 1 3 に記載の方法。

2 3 . 前記有機材料膜は、珪素、炭素、水素、および酸素を含む化合物の膜で  
あることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

2 4 . 前記有機材料膜は、メチルシルセスキオキサン膜であることを特徴とす

る請求項 1 3 に記載の方法。



### 開示の要約

本発明の処理方法は、基板上に形成された有機材料膜の表面に、保護膜用の極性液体材料を塗布し、或いは保護膜用の無機材料膜を形成するための方法である。この方法は、希ガス雰囲気下で電子ビーム照射装置によって有機材料膜に電子ビームを照射して改質処理を行う工程と、改質処理を行った有機材料膜の表面に、極性液体材料を塗布、ないしは無機材料膜を形成する工程とを備える。改質工程により、有機材料膜を硬化させると共に、有機材料膜に極性液体材料ないし無機材料膜との親和性を付与する。